УДК 537.9:539.12

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ОТКЛИКА СИСТЕМЫ PdH_x

Ю.М. Коротеев*, О.В. Гимранова, И.П. Чернов

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
Томский политехнический университет
E-mail: yury_koroteev@list.ru

В рамках приближения локальной плотности выполнены ab initio расчеты электронной структуры чистого Pd и системы PdH_x (x=1, 2, 3). Вычислена полная энергия системы PdH_x, для случаев различной координации атомов водорода (окта- и тетраэдрической), сделан вывод о наиболее вероятном их местоположении в решетке металла. В приближении постоянного матричного элемента вычислена мнимая часть функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\omega)$. Обнаружено, что растворение водорода в палладии увеличивает значения функции $\varepsilon_2(\omega)$ в исследованной области энергий от 2 до 24 эВ. Поэтому в случае радиационного воздействия на систему PdH_x можно ожидать интенсивного возбуждения электронной подсистемы кристалла и, как следствие, снижения потенциальных барьеров для перемещения атомов водорода.

Введение

Уникальная способность палладия растворять большое количество водорода была открыта Т. Грэхемом еще в 1886 г. Растворение водорода значительно изменяет физические свойства палладия [1, 2]: увеличивает параметр решетки, снижает электропроводность и магнитную восприимчивость, повышает твердость и прочность, снижает пластичность, приводит к охрупчиванию. Система PdH_x является диамагнетиком и обладает сверхпроводимостью, тогда как чистый Pd – парамагнетик и, как известно, не проявляет сверхпроводящих свойств [3]. Очевидно, что эти изменения свойств палладия связаны с модификацией его атомной и электронной структуры при растворении в нем водорода.

Растворяя водород, палладий сохраняет тип своей кристаллической решётки. При малых концентрациях водорода (x<0,03) образуется так называемая α-фаза PdH_x. При высоких концентрациях водорода (x>0,6) раствор переходит в β-фазу с характерным для фазового перехода первого рода скачкообразным изменением постоянной решетки. Растворяясь в палладии, атомы водорода располагаются в междоузлиях его гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки. Как известно, ГЦК решетка имеет два типа междоузлий: тетраэдрические и октаэдрические. Основываясь на данных по дифракции нейтронов [4–6], был сделан вывод о том, что атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия в ГЦК решетке палладия, образуя моногидрид PdH со структурой NaCl. Однако имеются данные о концентрационной и температурной зависимости электрического сопротивления моногидрида PdH, а также нейтронно-структурные исследования [3, 6], свидетельствующие о переходе атомов водорода из окта- в тетрапоры при температурах порядка 50 K.

В ходе недавних экспериментов получена информация о поведении водорода в решетке палладия под действием ионизирующего излучения. Так, получены экспериментальные данные о радиационно-стимулированной миграции и десорбции водорода из палладия, в том числе и в атомарном (неравновесном) виде в широком диапазоне температур, под действием электронного, рентгеновского и γ-облучения [7, 8]. По мнению авторов этих работ, такое поведение водорода обусловлено его способностью поглощать и аккумулировать энергию ионизирующего излучения на время, достаточное для совершения нескольких скачков из своего первоначального положения. Однако никаких микроскопических механизмов этого явления до настоящего времени не предложено. Ставя перед собой задачу создания такой микроскопической модели, на первом этапе мы попытались выяснить, как влияет присутствие водорода в решетке металла на способность электронной подсистемы кристалла поглощать энергию внешнего радиационного воздействия. Для ответа на поставленный вопрос необходима информация об электронной и атомной структуре исследуемого гидрида. Зная закон дисперсии $E(k)$ для элементарных возбуждений твёрдого тела (в данном случае это система электронов), можно вычислить функцию отклика системы на внешнее возмущение (частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости).

В настоящей работе на основе расчетов *ab initio* полной энергии исследовано образование соединений PdH_x для x=1, 2, 3 из элементных компонентов: Pd и H_2. Рассчитаны плотности электронных состояний $N(E)$, дисперсионные кривые $E(k)$, распределения зарядовой плотности и мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$.

Метод и детали расчета

В рамках теории функционала плотности линеаризованным методом присоединенных плоских волн [9, 10] проведены самосогласованные расчеты электронной структуры системы PdH_x и чистого Pd. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения PW91 [11]. Радиусы МТ-сфер атомов Pd и H были выбраны равными 2,3 и 1,0 ат. ед. соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетра- и октаэдрическом междоузлиях ГЦК решетки палладия. В разложении волновой функции внутри МТ-сфер по сферическим гармоникам учитывались члены вплоть до l=8 для Pd и до l=4 для H. При разложении волновой функции по присоеди-

ненным плоским волнам учитывалось до 120 базисных функций на атом. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в 40 k-точках неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ). Для построения плотности электронных состояний $N(E)$ проводилось интегрирование в НЧЗБ линейным методом тетраэдронов на сетке из 90 k-точек. Сглаживание функции $N(E)$ осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0,14 эВ. Расчет мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ проводился в приближении постоянного матричного элемента на сетке из 1200 k-точек в НЧЗБ.

Результаты и обсуждение

Процесс растворения водорода в палладии можно представить следующим образом:

$$\mathrm{mPd} + \frac{\mathrm{x}\cdot\mathrm{m}}{2}\mathrm{H}_2 \leftrightarrow \mathrm{mPdH_x} - \Delta E,$$

где теплота растворения водорода

$$\Delta E = E(\mathrm{PdH_x}) - E(\mathrm{Pd}) - \frac{\mathrm{x}}{2}E(\mathrm{H}_2).$$

Здесь $E(\mathrm{PdH_x})$ и $E(\mathrm{Pd})$ – полные энергии системы $\mathrm{PdH_x}$ и чистого Pd, соответственно. $E(\mathrm{H}_2)$ – энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2. Полученное значение для энергии диссоциации $E(\mathrm{H}_2)$ составило –30,96144 эВ. В табл. 1 приведены результаты расчета параметров решетки и теплоты растворения рассматриваемых гидридов. Видно, что результаты, полученные для параметров решетки, хорошо согласуются как с экспериментальными [2, 14, 15], так и с расчетными данными других авторов [12, 13, 15]. Что касается теплоты образования гидридов, то здесь ситуация оказалась непростой. Так, если не учитывать энергию нулевых колебаний атомов водорода в металле, энергетически наиболее выгодной будет тетраэдрическая их координация. Учет энергии этих колебаний в гармоническом приближении приводит к тому, что энергетически более выгодным для атомов водорода становится октаэдрическое междоузлие.

Таблица 1. *Параметры решётки и теплота растворения гидридов палладия*

Система	Параметр решётки, Å			Теплота растворения водорода, эВ		
	Настоящая работа	Теория	Эксперимент	Настоящая работа	Теория	Эксперимент
Pd	3,93	3,97 [12]	3,89 [2]	–	–	–
PdH	4,08	4,06 [13] 4,15 [12]	4,09 [2]	-0,533 -0,462*	-0,143 [13] -0,500 [15]	-0,21 [14] -0,122 [15]
PdH_2	4,47	4,40 [13]	–	-0,692 -0,238*	-0,216 [13]	–
PdH_3	4,66	4,64 [13]	–	1,311	–	–

Звёздочкой отмечены результаты, полученные с учётом энергии нулевых колебаний атомов водорода в гармоническом приближении

Таблица 2. *Локальное орбитальное распределение валентного заряда Q (в ед. заряда электрона) для чистого палладия и систем PdH_x при x=1, 2, 3. Значения плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (в ед, сост./эВ/эл. яч.)*

Система	Атом	Q_s	Q_p	Q_d	Q_{MT}	Q_{int}	Q_{tot}	$N(E_F)$
Pd	Pd	0,274	0,201	7,796	8,299	1,701	10	2,64
PdH	Pd H (окт.)	0,214 0,363	0,210 0,018	7,908 0,001	8,356 0,383	2,261	11	0,49
PdH_2	Pd H (тет.)	0,197 0,392	0,236 0,017	7,907 0,001	8,364 0,411	2,814	12	0,13
PdH_3	Pd H (окт.) H (тет.)	0,210 0,305 0,361	0,198 0,010 0,014	7,892 0 0,001	8,318 0,315 0,376	3,615	13	1,42

В табл. 2 использованы следующие обозначения: Q_{tot} – полный заряд в элементарной ячейке, Q_{int} – заряд в межатомной области, Q_{MT}, Q_s, Q_p, Q_d – заряд в МТ-сферах и его s-, p- и d-компоненты. $N(E_F)$ – значение плотности электронных состояний на уровне Ферми.

На рис. 1 и в табл. 2 представлены рассчитанные в работе плотности электронных состояний для чистого Pd и систем $\mathrm{PdH_x}$ (x=1, 2, 3) с различной координацией атомов водорода. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее другими авторами [16, 17].

Из сравнения зонных структур чистого Pd и систем Pd–H можно видеть характерные особенности электронной структуры металлического гидрида, возникающие в результате растворения водорода:

1. заполнение d-зоны Pd за счёт электронов растворённого водорода;
2. понижение дна зоны проводимости за счет гибридизации s-состояний водорода с s-, p- и d-состояниями атомов Pd;
3. сдвиг уровня Ферми вверх относительно потолка d-зоны Pd, что приводит к уменьшению плотности электронных состояний системы на уровне Ферми.

Из рис. 1 также видно, что появление водорода в решетке Pd приводит к появлению псевдощели в электронном спектре системы Pd–H. Для соединения PdH эта псевдощель лежит в области энергий ~4 эВ. С ростом концентрации водорода она опускается вниз по энергии за счет заполнения электронных состояний электронами атомов водорода. Для системы PdH_2 с тетраэдрической координацией атомов водорода уровень Ферми попадает в псевдощель, и соединение приобретает полуметаллические свойства. Дальнейший рост концентрации водорода приводит к тому, что система PdH_3 снова становится металлом, т.к. псевдощель опускается ниже уровня Ферми более чем на 1 эВ. Наличие псевдощели в электронном спектре системы Pd–H говорит о появлении ковалентной составляющей сил связи между атомами палладия и водорода в дополнение к металлическому типу связи, характерному для чистого палладия.

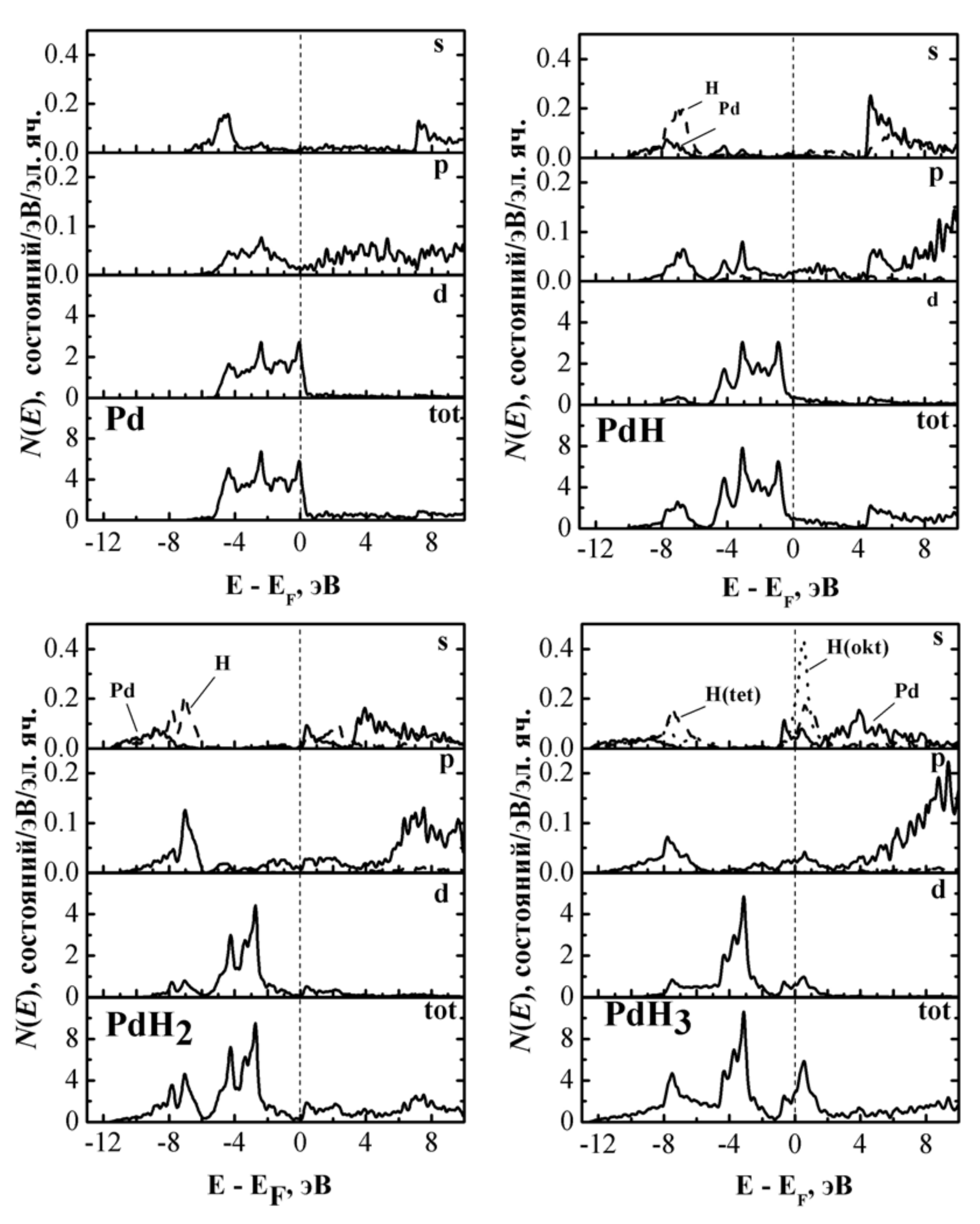


Рис. 1. *Плотность электронных состояний чистого Pd и соединений PdH_x*

Известно, что уменьшение плотности состояний на уровне Ферми приводит к снижению экранирующей способности электронов зоны проводимости. Действительно, согласно модели Фриделя [2] избыточный заряд в металле экранируется электронами зоны проводимости, плотность которых экспоненциально спадает с увеличением расстояния и характеризуется радиусом экранирования (длиной спада) $\sim[N(E_F)]^{-1/2}$. Так, если плотность состояний велика – радиус экранирования как и в чистом палладии мал, поскольку даже ближайшие соседи не чувствуют замены атома матрицы атомом водорода [2]. Для рассматриваемых систем PdH_x плотность состояний на уровне Ферми ниже, чем в чистом палладии (табл. 2), поэтому для них следует ожидать увеличения радиуса экранирования и, как следствие, увеличение времени жизни электронных возбуждений.

На рис. 2 приведены дисперсионные кривые $E(k)$ вдоль симметричных направлений неприводимой части зоны Бриллюэна, рассчитанные в рамках теории функционала плотности линеаризованным методом присоединенных плоских волн. Из рисунка видно, что растворение водорода в палладии не приводит к появлению дополнительных энергетических зон, но заметно изменяет их ход и взаимное расположение. За счет заполнения дырочных состояний в d-зоне палладия электронами,

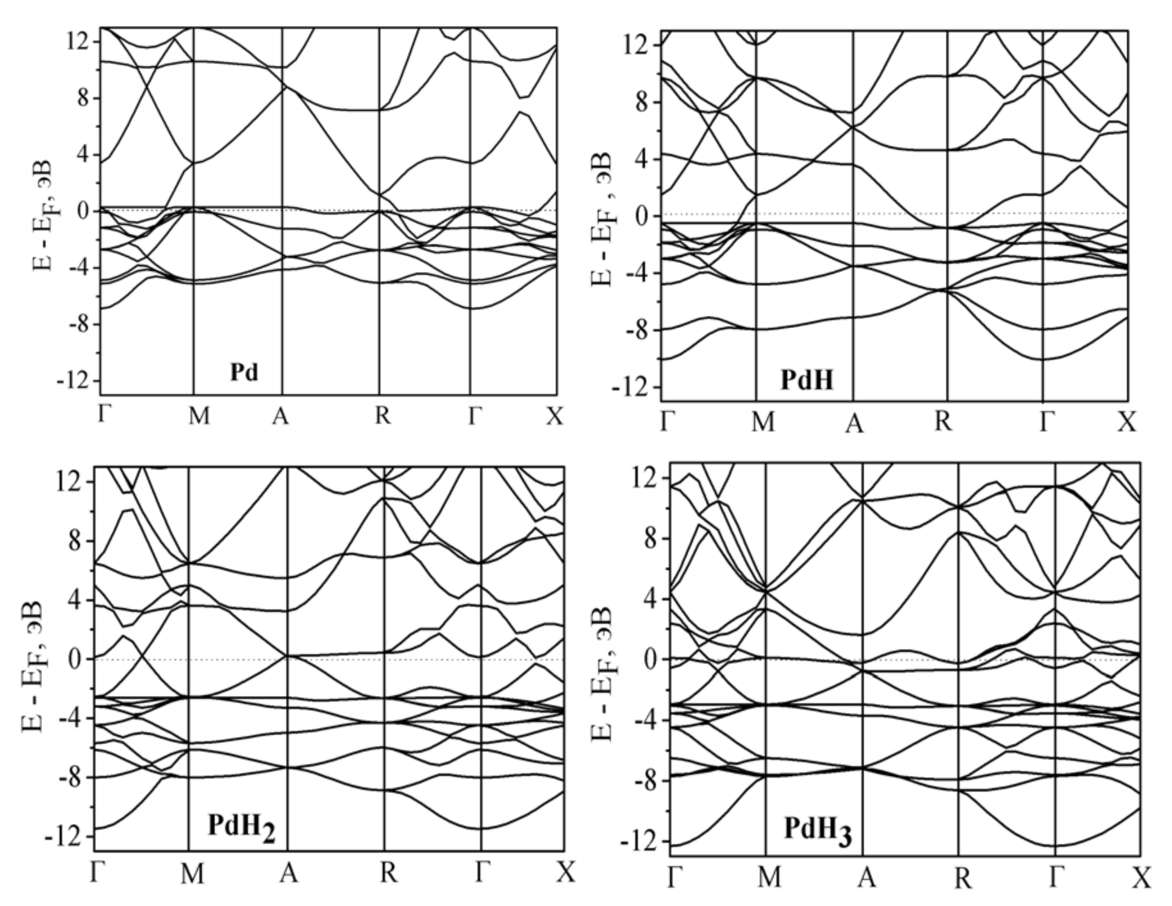


Рис. 2. *Дисперсионные кривые для Pd и соединений PdH_x*

отданными водородом в общую зону проводимости системы Pd–H, *d*-зона становится более узкой и опускается по энергии.

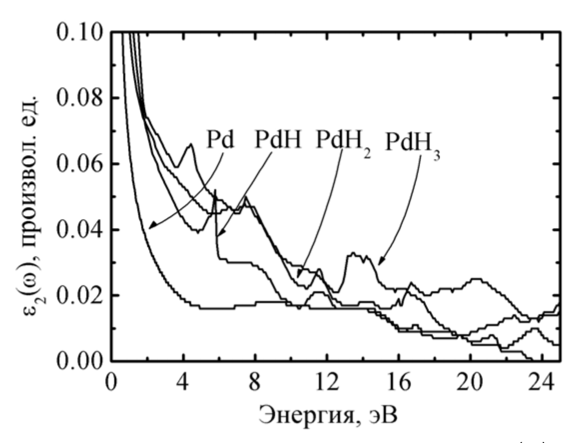


Рис. 3. *Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ для чистого Pd и систем PdH_x*

На рис. 3 приведена рассчитанная мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$. Эта величина устанавливает связь между структурой зон и оптическими константами вещества. В частности, она характеризует способность вещества поглощать электромагнитное излучение.

В литературе не удалось обнаружить каких-либо данных о рассчитанной нами величине $\varepsilon_2(\omega)$ для системы Pd–H. Сравнение же результатов для чистого палладия с данными полуэмпирических расчётов [17, 19] и экспериментальных работ [20] показало неплохое согласие. Полученная зависимость $\varepsilon_2(\omega)$ в целом отражает ход экспериментальной кривой [20], но имеет отличие от результата расчётов [17, 19]. Так, в полученных нами результатах отсутствует пик в области энергий порядка 4,5 эВ. Отметим, что в эксперименте этот пик также не наблюдается. Из рис. 3 видно, что значения диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ рассматриваемых соединений PdH_x превышают соответствующие значения $\varepsilon_2(\omega)$ для чистого Pd в широком диапазоне энергий (примерно до 24 эВ). Таким образом, можно говорить, что при растворении водорода в палладии повышается способность системы Pd–H поглощать энергию электромагнитного излучения. Это обстоятельство совместно с уже отмеченным выше увеличением времени жизни электронных возбуждений в системах Pd–H может существенно изменить характер поведения соединений PdH_x в поле ионизирующего излучения.

Известно, что если в кристалле или его фрагменте энергия электронов повышена, можно ожидать снижения потенциальных барьеров для миграции атомов [21]. Так, эффективно поглощая энергию радиационного воздействия, электронная подсистема соединений PdH_x перейдёт в возбуждённое состояние. Это изменит потенциальных барьеры

для миграции атомов и, в первую очередь, для наиболее легких. Если время жизни этих возбуждений будет достаточно большим, атомы успеют совершить несколько скачков, прежде, чем возбуждение релаксирует. Увеличением продолжительности радиационного воздействия можно добиться того, что атомы водорода начнут интенсивно перемещаться по объёму кристалла и выходить за его пределы.

Заключение

Проведены первопринципные расчеты электронной структуры чистого палладия и системы Pd-H. Определены равновесные значения параметров решетки ряда соединений PdH_x для x=1, 2, 3 при различных координациях и концентрации водорода в решетке палладия. Получено хорошее согласие рассчитанных величин с экспериментальными и теоретическими данными других авторов. Проведен расчет мнимой части диэлектрической функции системы PdH_x. Из анализа полученных результатов сделан вывод, что при растворении водорода в палладии увеличивается способность электронной подсистемы металла поглощать энергию внешнего электромагнитного воздействия и сохранять её в течении более длительного времени, чем в чистом палладии. Выдвинуто предположение, что действие ионизирующего излучения на систему Pd-H может приводить к миграции атомов водорода и к их выходу из металла в неравновесном (атомарном) состоянии за счёт снижения потенциальных барьеров, обусловленного возмущением равновесной зарядовой плотности в объёме образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
2. Водород в металлах: В 2-х т. / Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 475 с.; – Т. 2. – 430 с.
3. Андриевский Р.С., Уманский Я.С. Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
4. Worsham J.E., Wilkinson J.R.M.K., Shull C.G. Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – V. 3. – P. 303–308.
5. Drexel W., Murani A., Tocchetti D., Kley W., Sosnowska I., Ross D.K. The motions of hydrogen impurities in α-Palladium-hydride // J. Phys. Chem. Solids. – 1976. – V. 37. – P. 1135–1140.
6. Ferguson G., Schindler A.I., Tanaka T., Morita T. Neutron Diffraction Study of Temperature-Dependent Properties of Palladium Containing Absorbed Hydrogen // Phys. Rev. – 1965. – V. 137A. – P. 483–487.
7. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Аккумулирующие свойства водорода в твёрдом теле. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 286 с.
8. Tyurin Yu., Chernov I. Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2002. – V. 27. – P. 829–237.
9. Wimmer E., Krakauer H., Weinrt M., Freeman A.J. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 24. – P. 864–875.
10. Weinert M., Wimmer E., Freeman A.J. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. – P. 4571–4578.
11. Wang Y., Perdew J.P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 13298–13307.
12. Caputo R., Alavi A. Where do the H atoms reside in PdH_x systems? // Molecular Physics. – 2003. – V. 101. – № 11. – P. 1781–1787.
13. Wang X.W, Louie S.G., Cohen M.L. Hydrogen interactions in PdH_n ($1 \le n \le 4$) // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – P. 5822–5825.
14. Tanaka T., Keita M., Azofeifa D.E. Theory of hydrogen absorption in metal hydrides // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 24. – P. 1771–1788.
15. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
16. Chan C.T., Louie S.G. Self-consistent pseudopotential calculation of the electronic structure of PdH and Pd_4H // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27. – P. 3325–3337.
17. Bordoloi A.K., Auluck S. Frequency-dependent dielectric function of Pd and Pt // J. Phys. F: Met. Phys. – 1988. – V. 18. – P. 237–247.
18. Бассани Ф., Парровичини Дж.П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. – М.: Наука, 1982. – 391 с.
19. Lasser R., Smith N.V. Empirical band calculations of the optical properties of *d*-band metals. III. Rh and Pd // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 25. – P. 806–814.
20. Weaver J.H., Benbow R.L. Low-energy interband absorption in Pd // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – P. 3509–3510.
21. Хейне В. Физика металлов. I. Электроны. – М.: Мир, 1972. – 323 с.